



3

# MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Jc841 U.S. PTO  
09/758235  
01/12/01

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.

N. MI2000 A 000038

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, li **11 OTT. 2000**

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

**ING. DI CARLO**

*Di Carlo*

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A. codice 0000003297390159  
Residenza MILANO  
2) Denominazione \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151  
denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS  
via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

"Composizioni per coatings a base di (per)fluoropolietieri"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) TURRI STEFANO 3) \_\_\_\_\_  
2) POGLIANI CARLO 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_

## SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 38 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....  
Doc. 2) 1 PROV n. tav. \_\_\_\_\_ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale MI97A 001767 .....  
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore .....  
Doc. 5) 1 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
Doc. 6) 1 RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
Doc. 7) 1 \_\_\_\_\_

CINQUECENTO SESSANTACINQUE MILA

8) attestati di versamento, totale lire

COMPILATO IL 17/01/2000

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

P. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUA SI/NO

NOSAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SIUFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANOcodice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2000A 000038

Reg. A.

L'anno millenovecento

DUEMILA

il giorno

DICIASSETTE

del mese di

GENNAIO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

00

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro  
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

CORTONESI MAURIZIO

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

A/2000 A 0000 38

REG. A

DATA DI DEPOSITO

/ /

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

10/01/2000 AF 2205/031

## D. TITOLO

"COMPOSIZIONI PER COATINGS A BASE DI (PER)FLUOROPOLIETERI"

## L. RIASSUNTO

Composizioni per coating, aventi un contenuto di secco maggiore di 80%, preferibilmente di circa 85-90% in peso, a base di poliisocianati e PFPE, completamente reticolabili anche in un campo di temperature compreso tra 5°C e 20°C,

comprendenti i seguenti componenti:

- Componente 1): miscela comprendente:
  - 1.a) Prepolimeri parzialmente fluorurati, aventi gruppi NCO liberi, ottenuti per reazione di (per)fluoropolieteri (PFPE) dioli aventi peso molecolare medio numerico Mn compreso tra 800 e 1.300 con il trimero ciclico dell'isoforondiisocianato,
  - 1.b) trimero isocianico non ciclico di esametilendiisocianato,
- Componente 2): (per)fluoropolietere (PFPE) diolo con Mn compreso tra 350 e 700, preferibilmente tra 500 e 650,
- componente 3): solvente organico inerte nelle condizioni di reticolazione, complemento al 100% in peso della composizione.

## M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

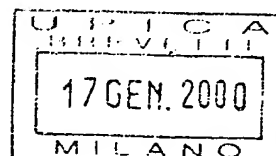
AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,  
Foro Buonaparte, 31.

\* \* \* \* \*

MI 2000A000038

La presente invenzione riguarda composizioni poliuretani-  
che ad alto contenuto di secco a base di oligomeri perfluoro-  
polieterei. Dette composizioni vengono utilizzate per applica-  
zione a vari substrati, come ad esempio metalli, materiali  
ceramici e lapidei, superfici plastiche e vetrose, e sono in  
grado di reticolare completamente anche a temperature inferio-  
ri a 20°C, anche di circa 10°C, formando film sottili aventi  
buone proprietà meccaniche e superficiali.

Rivestimenti o coatings ottenuti da formulazioni poliur-  
etaniche a base di perfluoropolieterei (PFPE) sono noti nel-  
l'arte. Secondo EP 665.253 é possibile preparare resine poliur-  
etaniche ad alto contenuto di secco, reticolando PFPE recanti  
terminazioni ossidriliche e aventi funzionalità compresa tra 2  
e 4, o loro miscele, con addotti poliisocianici ottenuti per  
reazione di polioli con diisocianati, del tipo ad es. TMP-IPDI  
(trimetilolpropano-isoforondiisocianato) con un rapporto in  
moli 1/3). Detti formulati hanno lo svantaggio che non retico-  
lano completamente a temperatura di 25°C o inferiori. Pertanto  
le proprietà del coating ottenuto non sono soddisfacenti per  
quanto riguarda la resistenza chimica, la permeabilità e la  
durata nel tempo.



Da EP 812.891 sono note formulazioni bicomponenti "no dirt pick up" in cui la resina PFPE diolo è reticolabile con prepolimeri ottenuti per prepolimerizzazione di un PFPE diolo con poliisocianati ottenuti per ciclotrimerizzazione di HDI, IPDI o altri diisocianati monomerici, singoli o in miscela. Gli esempi di questa domanda illustrano formulazioni aventi un contenuto di secco maggiore di 70% in peso ma non superiore a 85% in peso. Le proprietà di "no dirt pick up" sono buone ma é desiderabile migliorarle ulteriormente. In conclusione, i coatings protettivi ottenibili reticolando i formulati dell'arte nota, contenenti PFPE recanti terminazioni ossidriliche, con poliisocianati, possiedono un limite inferiore di temperatura di reticolazione, in genere da + 25°C, che pregiudica la possibilità di applicazione e completa reticolazione sul campo e di non presentare una combinazione ottimale di proprietà come qui di seguito indicate.

Era quindi avvertita l'esigenza di disporre di composizioni di poliuretani a base di PFPE che combinassero le seguenti proprietà:

- applicabilità a contenuti di secco > 80% in peso, preferibilmente fra 85 e 90 % in peso,
- capacità filmanti e completa reticolabilità anche a temperature comprese tra 5°C e 20°C,
- per quanto riguarda le proprietà dei coatings ottenibili da dette formulazioni:

- . migliorata resistenza chimica e stabilità alla fotoossidazione UV all'invecchiamento,
- . migliorate caratteristiche superficiali di "no dirt pick up",
- . buone proprietà meccaniche ed in particolare buona durezza superficiale (durezza a matita  $\geq$  B) e resistenza all'abrasione.

Sono state ora sorprendentemente ed inaspettatamente trovate dalla Richiedente composizioni a base di poliisocianati e perfluoropolieterei che soddisfano la combinazione di proprietà sopra indicate.

Costituisce un oggetto della presente invenzione composizioni per coating aventi un contenuto di secco maggiore di 80%, preferibilmente di circa 85-90% in peso, a base di poliisocianati e PFPE, completamente reticolabili anche in un campo di temperature compreso tra 5°C e 20°C, dette composizioni comprendenti i seguenti componenti:

- Componente 1): miscela comprendente :

1.a) Prepolimeri parzialmente fluorurati, aventi gruppi NCO liberi, ottenuti per reazione di (per)fluoropo-

---

lieteri (PFPE) dioli aventi peso molecolare medio numerico  $M_n$  compreso tra 800 e 1.500, preferibilmente compreso tra 1.000 e 1.200, con il trimero ciclico dell'isoforondiisocianato (IPDI), essendo in detta reazione il rapporto in equivalenti tra i gruppi

OH/NCO compreso tra 0,20-0,25,

1.b) trimero isocianico non ciclico di esametilendiisocianato (biureto di HDI) avente una viscosità assoluta a 20°C inferiore a 5.000 mPa.s,

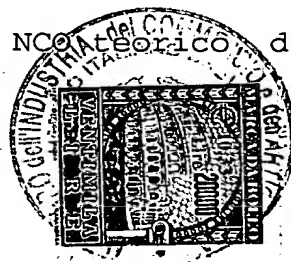
nel componente 1) il rapporto sul secco tra il composto 1.b) e il composto 1.a) essendo compreso tra 10 e 90, preferibilmente tra 30 e 60 parti di composto 1.b)/100 parti di composto 1.a);

- Componente 2): (per)fluoropolietere (PFPE) diolo con Mn compreso tra 350 e 700, preferibilmente tra 500 e 650, essendo la quantità di PFPE diolo componente 2) tale che il rapporto in equivalenti tra i gruppi OH e NCO nella composizione sia compreso tra 0,9 e 1,1;

- componente 3): solvente organico inerte nelle condizioni di reticolazione, complemento al 100% in peso della composizione.

Il componente 1.a) é ottenibile sciogliendo a caldo (ad es. 40-80°C) il trimero di IPDI ed il (per)fluoropolietere diolo in un solvente come quelli indicati nel componente 3), mantenendo il rapporto stechiometrico in equivalenti OH/NCO

nei limiti indicati e un contenuto di secco compreso tra 65% e 85% in peso. Quindi si aggiunge il catalizzatore di polimerizzazione, si veda in seguito, preferibilmente il dibutilstagnobis-isoottilioacetato e si mantiene la reazione a caldo fino al raggiungimento del contenuto di NCO teorico determi-





nato per titolazione secondo ASTM D 2572.

Come componente 2 si possono utilizzare anche (2a) miscele di oligomeri PFPE dioli aventi Mn compreso tra 800 e 1.500, preferibilmente 1.000-1.200, con oligomeri di PFPE dioli aventi Mn compreso tra 350 e 700, preferibilmente 500-650, in dette miscele di oligomeri il rapporto ponderale tra gli oligomeri ad alto e rispettivamente a basso peso molecolare essendo compreso tra 1/2 e 1/10, o in alternativa essendo il peso molecolare numerico medio delle miscele di oligomeri PFPE dioli inferiore o uguale a 700.

Il componente 3) solvente inerte nelle condizioni di reticolazione é un solvente che non reagisce con i gruppi OH e NCO presenti nella composizione dell'invenzione.

Come componente 3 preferibilmente si usa un solvente aprotico dipolare quale ad es. etile o butile acetato.

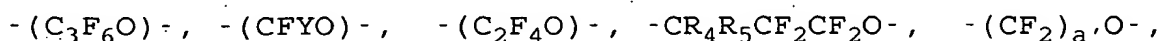
Come trimero ciclico dell'isoforondiisocianato (IPDI) del componente 1.a si può ad esempio utilizzare il prodotto commerciale Vestanat® T1890, Huls.

Come componente 1.b) trimero isocianico non ciclico di esametilendiisocianato (biureto di HDI) si possono utilizzare

---

i prodotti commerciali Tolonate® HDB-LV, Rhodia® oppure Desmodur® 3200, Bayer.

I composti (per)fluoropolieterei dioli comprendono uno o più delle seguenti unità (per)fluoroossialchileniche



dove Y é F oppure  $\text{CF}_3$ ,  $\text{R}_4$  e  $\text{R}_5$  sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl,  $a'$  é un intero uguale a 3 o 4.

I composti PFPE dioli preferiti per le composizioni della presente invenzione sono i seguenti, in cui le unità (per)fluoroossialchileniche sono statisticamente distribuite lungo la catena:

aI)  $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{m'}(\text{CFYO})_{n'}$  - dove le unità  $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$  e  $(\text{CFYO})$  sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena;  $m'$  e  $n'$  sono interi tali da dare i pesi molecolari sopra indicati, e  $m'/n'$  sono compresi tra 5 e 40, essendo  $n'$  diverso da 0; Y é F oppure  $\text{CF}_3$ ;  $n'$  può essere anche uguale a 0;

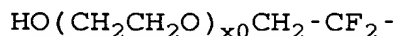
bI)  $-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{p'}(\text{CYFO})_{q'}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{t'}$  -  
in cui  $p'$  e  $q'$  sono interi tali che  $p'/q'$  varia tra 5 e 0,3, preferibilmente tra 2,7 e 0,5 e tali che il peso molecolare é compreso nei limiti sopra indicati;  $t'$  é un intero con il significato di  $m'$ ,  $Y = \text{F}$  oppure  $\text{CF}_3$ ;  $t'$  può essere 0 e  $q'/(q'+p'+t')$  é uguale a 1/10 o inferiore e il rapporto  $t'/p'$  varia da 0.2 a 6;

cI)  $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$  in cui  $\text{R}_4$  e  $\text{R}_5$  sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl, il peso molecolare tale da essere compreso nei limiti sopra indicati, un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilenica può essere sostituito con H, Cl, oppure perfluoroalchile, avente ad esempio da 1 a 4 atomi di carbonio.

dI)  $-(CF_2)_aO-$  dove  $a'$  é un intero uguale a 3 o 4.

I (per)fluoropolietteri sono ottenibili con procedimenti noti. Si vedano i brevetti USP 3.665.041, 2.242.218, 3.715.378 e il brevetto europeo EP 239.123.

I due gruppi terminali, uguali o diversi fra loro, dei (per)fluoropolietteri bifunzionali sono del tipo



dove  $x0$  é un intero fra 0 e 4, preferibilmente tra 0 e 2; nei composti preferiti  $x0 = 0$ ; detto terminale essendo legato all'unità (per)fluoroossialchilenica da un atomo di ossigeno ma non da sequenze perossidiche  $-O-O-$ .

Le formulazioni secondo la presente invenzione combinano vantaggiosamente le seguenti proprietà :

- Completa reticolabilità a temperature comprese tra  $+ 5^\circ C$  e  $+ 20^\circ C$ .
- contenuto di secco molto elevato all'applicazione, anche maggiore di 85%; quindi le formulazioni della presente invenzione sono in grado di soddisfare le normative più restrittive in termini di emissioni di VOC (volatile organic compound) e pertanto possono essere messe in opera anche in ambienti urbani affollati.
- Migliorate caratteristiche di "no dirt pick up", di impermeabilità all'acqua, di resistenza chimica e di resistenza all'abrasione.
- Elevata durezza superficiale (durezza a matita  $\geq B$ ).

- Elevata gloss e trasparenza.
- Buone proprietà meccaniche quali ad es. alta durezza e flessibilità.

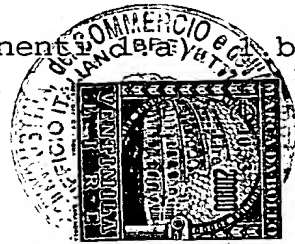
E' stato trovato sorprendentemente che il biureto di HDI componente 1.b) come sopra definito, alle temperature di reticolazione indicate forma miscele omogenee sia con i prepolimeri parzialmente fluorurati aventi gruppi NCO liberi componente 1.a) che con i PFPE dioli componente 2) come sopra definiti. Altri reticolanti commerciali come i trimeri isocianurati, non hanno questa proprietà, come illustrato negli esempi di confronto.

Inoltre, il peso molecolare medio numerico del componente 2) compreso nei limiti sopra indicati consente di ottenere una miscela omogenea pressoché istantanea con i polisocianati liberi del componente 1.b) (non prepolimerizzati).

La compatibilità tra detti componenti rende possibile la preparazione di formulazioni aventi alto titolo di secco e di viscosità ridotta come richiesto per l'applicazione sul campo.

L'utilizzo di miscele di PFPE dioli componente 2), avente distribuzioni bimodali del peso molecolare permette di migliorare ulteriormente le caratteristiche sopra indicate e in particolare quelle di "no dirt pick up".

Le composizioni secondo la presente invenzione sono formulabili sia come monocomponenti che come bicomponenti, quindi possono essere ottenute mescolando i componenti 1.a) e 1.b) e



2) con il solvente, oppure gli stessi componenti vengono opportunamente combinati a dare la formulazione bicomponente A (componenti 1.a + 1.b) e B (componente 2), il solvente essendo aggiunto in A e/o in B.

I formulati che si ottengono sono limpidi e macroscopicamente trasparenti.

Le composizioni dell'invenzione vengono reticolate mediante l'aggiunta di un catalizzatore (solo nel momento dell'impiego). Le classi chimiche di catalizzatori sono ben note, si possono citare quelli metallici o amminici utilizzati comunemente nella formulazione di vernici, ad esempio: le ammine terziarie come trietilendiammina, N-etil-etilendiamina, tetrametilguanidina, dimetil cicloesilammina, diazobiciclo ottano, ecc.; catalizzatori organometallici come dibutilstagnodilaurato, stagno ottonoato, cobalto naftenato, vanadio acetilacetato, dimetil-stagno-dietilesanoato, dibutilstagno diacetato, dibutilstagno dicloruro, e loro miscele. Il catalizzatore viene aggiunto in concentrazioni che variano generalmente da 0,1 a 2% in peso e preferibilmente tra 0,5 e 1%.

Alle formulazioni dell'invenzione possono essere aggiunti additivi come ad esempio pigmenti e cariche, preferenzialmente dispersi o pre-dispersi nel componente 2). Nel caso si utilizzino le silici in funzione opacizzante del coating, esse devono essere incorporate in quantità minima per evitare peggioramenti (infragilimento) delle caratteristiche meccaniche. I

pigmenti possono essere scelti tra quelli naturali, sintetici inorganici e organici. Si possono citare come esempio di pigmenti inorganici: ossidi metallici (biossido di titanio, ossidi di ferro, ossidi misti di Ni, Co, Zn, Ti, oppure Cr, Cu oppure Fe, Ni, Cr, Mn, alluminati di cobalto); pigmenti organici (derivati da antrachinone, chinacridone, tetracloroisoidolinone, dichetoperilene, ftalocianine, ecc.). Le cariche come pure i pigmenti inerti e qualsiasi altro tipo di additivo, sono addizionati alla dispersione in forma molto fine, generalmente con dimensioni inferiori a 100 microns, preferibilmente inferiori a 10  $\mu$ m, in quantità fino al 15% in volume. Altri esempi di materiali utilizzabili come cariche sono: poliammidi di dimensioni 20-100 microns, sfere di vetro tipo zeoliti, ecc.

Altri additivi opzionali sono agenti tixotropici, disperdenti polimerici acrilici, siliconici, poliuretanic, poliamminici o a funzionalità carbossilica o non ionica; additivi distendenti, antischivanti, antischiuma, ecc.; additivi per ridurre la fotoossidazione (UV adsorber per esempio derivati di idrossibenzofenoni, idrossibenzotriazolo, ecc.) e HALS (amine impedito, per esempio derivati da tetrametil-piperidina, ecc.).

La pot life, definita come il tempo necessario a raddoppiare la viscosità iniziale della formulazione, per le formulazioni monocomponenti si mantiene elevata sia a 20°C che a

50°C, in recipiente chiuso in assenza del catalizzatore di reticolazione. In generale la pot life é di almeno 4 ore a 50°C e di almeno 8 ore a 20°C.

Aggiungendo al formulato modeste quantità (10-50 ppm) di soppressore del catalizzatore usato per la sintesi del prepolimero componente 1.a), ad esempio benzoil cloruro, acido fosforico o Irganox® MD, la shelf life del formulato monocomponente è di diversi giorni a temperatura ambiente.

Le tecniche di applicazione sono quelle convenzionali per rivestimenti protettivi, quali ad esempio pistola a spruzzo, pennello, rullo. Nel caso della tecnica di applicazione preferita mediante pistola a spruzzo le viscosità adatte per i formulati sono dell'ordine di 100-500 mPa.s.

Inoltre nel caso di formulati monocomponenti i valori di viscosità a 50°C sono sufficientemente bassi anche ai contenuti di secco più elevati, consentendo pertanto una corretta applicazione utilizzando le tecniche sopra indicate.

La pot-life della formulazione é di circa 10 minuti dal momento dell'aggiunta del catalizzatore di reticolazione e pertanto quando tali formulati vengono applicati a spruzzo, è preferibile impiegare pistole dotate di un sistema di teste miscelatrici, eventualmente riscaldabili, noti nell'arte e disponibili commercialmente, in cui sia prevista l'aggiunta del catalizzatore in testa alla pistola al momento dello spruzzo, con eventuale riciclo del formulato non spruzzato.

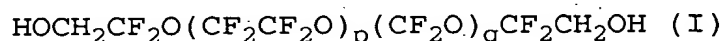
I coatings ottenibili per reticolazione a temperatura ambiente delle formulazioni secondo la presente invenzione sono film polimerici omogenei e trasparenti, di spessore 5-100 microns, preferibilmente 30-50 microns.

I seguenti esempi illustrano a scopo non limitativo l'invenzione.

#### ESEMPIO 1

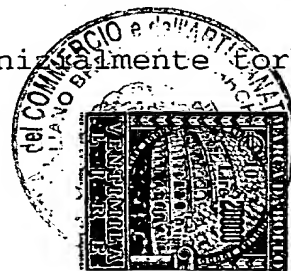
Sintesi del prepolimero componente 1.a): da un PFPE diolo avente peso molecolare numerico medio di circa 1100 per reazione con trimero di IPDI (Vestanat®)

In un pallone di vetro a 4 colli da 500 ml munito di agitatore meccanico, termometro, ricadere e mantenuto sotto atmosfera di azoto, si caricano 100 g di Vestanat T1890 (Huls) pari a 0,408 eq di gruppi NCO, e 48,7 g di etile acetato anidro. Si porta a 70°C sotto agitazione sino a dissoluzione del polisocianato e quindi si caricano 46,2 g di PFPE diolo avente la seguente struttura (I)



in cui  $p = 6,43$  e  $q = 3,06$ , avente peso molecolare 1126 (da  $^{19}\text{F}$ NMR), peso equivalente ossidrile 566, rapporto C2/C1

$(\text{C}_2\text{F}_4\text{O}/\text{CF}_2\text{O})$  2,1 e polidispersità (Mw/Mn da GPC) 1,2, detto PFPE diolo contenente 0,0816 eq di gruppi OH. Si aggiungono 0,2 g di catalizzatore Dabco 131 (sale di stagno di butilstagno-bis-isocetil-tioacetato, Air Products) sciolto al 5% in butile acetato. La miscela di reazione, inizialmente torbida,



diventa limpida dopo 15 minuti. Si prosegue il riscaldamento per 3 ore e, al termine della reazione verificato via  $^{19}\text{F}$  NMR dalla scomparsa della banda dei gruppi  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  a - 81 e - 83 ppm, si raffredda e si scarica la soluzione di prepolimero avente le seguenti caratteristiche:

Residuo secco = 78.2%,

Il residuo secco viene determinato dopo evaporazione della frazione volatile, dopo test di riscaldamento in stufa ventilata a  $110^\circ\text{C}$  per 60 minuti di circa 0,5 g di vernice esattamente pesato in un piattello di alluminio avente diametro di 5 cm.

Peso equivalente NCO (titolazione con dibutilammina/HCl, ASTM D2572) = 570 g/eq

Viscosità (ASTM D2196, con viscosimetro Brookfield) a  $20^\circ\text{C}$  = 5600 mPa.s

Viscosità (ASTM D2196, con viscosimetro Brookfield) a  $50^\circ\text{C}$  = 520 mPa.s

## ESEMPIO 2

Preparazione e caratterizzazione di una formulazione monocomponente secondo la presente invenzione ottenuta utilizzando il prepolimero fluorurato contenente gruppi NCO liberi dell'esempio 1, biureto di HDI e PFPE diolo avente peso molecolare 400

Si prepara una formulazione contenente 10 g (0,0175 eq. di NCO) di prepolimero isocianico dell'esempio 1, 3,91 g (corrispondenti a 0,0213 eq di NCO) di biureto di HDI (Tolona-

te® HDB-LV Rhone Poulenc), avente viscosità inferiore a 5000 mPa.s, 7,76 g (pari a 0,0388 eq di gruppi OH) di PFPE diolo avente struttura (I) e peso molecolare 400 (determinato tramite <sup>19</sup>FNMR), peso equivalente 200, e 0,19 g di Tinuvin® 292 (CIBA), 0,13 g di Tinuvin® 1130 (CIBA), 0,25 g di Tinuvin® 400, come additivi fotostabilizzanti.

Il formulato si presenta macroscopicamente omogeneo già a temperatura ambiente (20°C). Il contenuto di secco é del 91%, e la viscosità assoluta 1340 mPa.s a 20°C e 210 mPa.s a 50°C.

Determinazione della pot life come tempo richiesto per raddoppiare il valore della viscosità iniziale in recipiente chiuso al riparo dell'umidità, alla temperatura di 20°C (tra parentesi, il valore di viscosità):

- sulla formulazione tal quale : circa 8 ore (2890 mPa.s),
- dopo diluizione con butile acetato a un contenuto di secco di 85% (410 mPa.s al tempo zero) : 8 ore (748 mPa.s),
- dopo diluizione con butile acetato a un contenuto di secco di 80% (140 mPa.s al tempo zero) : 8 ore (280 mPa.s).

#### ESEMPIO 2A

#### Applicazione della formulazione dell'esempio 2, e caratterizzazione del coating ottenuto

Alla composizione dell'esempio 2 vengono aggiunti 0,065 g di dibutil stagno dilaurato DBTDL. Si mescola e si applica la composizione mediante uno stendifilm (luce 10 mils) su sup-

porti puliti ed asciutti, costituiti rispettivamente da vetro, alluminio cromatato (Q-panel Al-36 Varwick-Massa), primer poliuretanico bianco (Ecip Sistemi S.p.A), allo scopo di eseguire le prove più sotto riportate. La reticolazione viene continuata per 7 giorni alla temperatura di +18°C, e umidità relativa compresa tra 50 e 60%.

Si ottiene alla fine un film polimerico, omogeneo e trasparente, che analizzato alla spettroscopia IR mostra assenza della banda a 2260-2270 cm<sup>-1</sup> (banda NCO), ed avente inoltre le seguenti caratteristiche:

Spessore (ASTM D1186-81) : 40 microns

Resistenza chimica : > 200 doppi colpi MEK

La prova di resistenza chimica consiste nello sfregamento del coating con un batuffolo di cotone imbevuto di MEK, esercitando una forza peso di circa 1 Kg. Il coating supera il test se i doppi colpi necessari per rimuovere la continuità del film sono più di 100.

Durezza (matita, ASTM D3363) : HB-F

Durezza (buchholtz, ISO2873) : 81

Durezza (pendolo Koenig, DIN 53 157) : 120 s

---

Trasparenza (spettroscopia UV-vis) : T > 95% per lunghezze d'onda > 400 nm

Gloss (60°, ASTM D523, su primer bianco opaco) : 78

Adesione (crosscut test ASTM D3359) : 100% su primer poliuretanico, 100% su alluminio cromatato, 0% su vetro

Piegatura (mandrino conico MU 515) : < 3.13 mm

Angolo di contatto con H<sub>2</sub>O (Aticelca MC 21-72) : 108°

Resistenza alla fotoossidazione nel tempo (ASTM G53) :

- > 90% di ritenzione di gloss
- variazione colore (Delta E) : 2 dopo 4000 ore di QUV-B test

(Il ciclo QUV-B é composto da una fase di esposizione alla luce UVB per 4 ore alla temperatura di 60°C, e da una fase di esposizione al vapore saturo, per 4 ore a 40°C in assenza di luce).

#### ESEMPIO 3 (confronto)

Ripetizione dell'es. 2 sostituendo il componente 1.b) biureto di HDI con il trimero di HDI

Si prepara lo stesso formulato dell'esempio 2, ma sostituendo al biureto di HDI una uguale quantità, come equivalenti di gruppi NCO, di isocianurato trimero di HDI (4,16 g di Tolonate® HDT, HDT-LV o Desmodur® 3300). Il formulato è di colore biancastro-opalescente e risulta composto da due fasi distinte, che permangono dopo gelificazione, anche dopo aggiunta di DBTDL. Non é quindi possibile ottenere un film trasparente e reticolato in modo omogeneo.

#### ESEMPIO 4 (confronto)

Ripetizione dell'es. 2 sostituendo il componente 2 - PFPE diolo con peso molecolare 400 con un PFPE diolo avente peso molecolare 1000



Si prepara un formulato in cui la componente isocianica (componente 1) dell'esempio 2 viene addizionata di una quantità stechiometrica (19,4 g) di PFPE diolo avente peso molecolare 1000, peso equivalente 500. Il formulato è di colore biancastro-opalescente, e risulta composto da due fasi distinte, che permangono dopo gelificazione, anche dopo aggiunta di DBTDL.

#### ESEMPIO 5 (confronto)

##### Sintesi del prepolimero componente 1.a) da un PFPE diolo con peso molecolare 500 con trimero IPDI

In un pallone da 250 ml munito di agitatore meccanico, termometro, ricadere e mantenuto sotto atmosfera di azoto, si caricano 50 g di Vestanat® T 1890 e 25 g di etile acetato anidro. Si porta a 70°C e si scioglie sotto blanda agitazione. Si aggiungono 10,2 g di PFPE diolo avente peso molecolare 500 e peso equivalente ossidrilico 250, e 100 microlitri di una soluzione al 5% di catalizzatore Dabco 131 in butile acetato. Si prosegue il riscaldamento per 3 ore, quindi si raffredda e si scarica la soluzione del prepolimero fluorurato contenente gruppi NCO liberi.

---

La soluzione ha le seguenti caratteristiche :

Residuo secco (determinato come nell'es. 1) : 81%

Peso equivalente NCO : 455 g/eq

Il prepolimero viene diluito al 71 % di secco con lo stesso solvente, ottenendo una soluzione avente peso equiva-

lente NCO 516 g/eq e viscosità a 20°C di 500 mPa.s.

#### ESEMPIO 6 (confronto)

Preparazione di una formulazione composta dal prepolimero dell'esempio 5, biureto di HDI e PFPE diolo avente peso molecolare 500

Si prepara un formulato contenente 5 g di prepolimero dell'esempio 5 (0,00968 eq. NCO, 3,57 g. di secco), utilizzando la corrispondente soluzione diluita al 71%, 1,07 g di Toluene HDB-LV, avente viscosità inferiore a 5000 mPa.s, e 3,88 g di PFPE diolo avente peso molecolare 500 e peso equivalente 250 (residuo secco totale del formulato : 85,6%). Il formulato ottenuto alla temperatura di 20°C presenta un aspetto opalescente ed è costituito di due fasi distinte. Non è quindi possibile ottenere un film trasparente e reticolato in modo omogeneo.

#### ESEMPIO 6A (confronto)

L'esempio 6 viene ripetuto ma utilizzando come componente 2) un PFPE diolo avente peso molecolare 1000.

Il risultato ottenuto è identico a quello dell'esempio 6

#### ESEMPIO 7 (confronto)

Sintesi del prepolimero componente 1.a) per reazione del PFPE diolo dell'es. 1 (peso molecolare circa 1100), con il biureto di HDI (componente 1.b)

In un pallone da 100 ml a 4 colli munito di agitazione meccanica, termometro, ricadere e mantenuto sotto atmosfera di

azoto, vengono caricati 50 g di Tolonate HDB-IV, avente viscosità inferiore a 5000 mPa.s, 27 g di butile acetato anidro e 30,92 g di PFPE diolo avente peso molecolare Mn 1126, peso equivalente 566. Si porta a 100°C sotto agitazione e si aggiungono 0,1 g di una soluzione al 5% di catalizzatore Dabco 131 in butile acetato. Si mantiene per un'ora la temperatura a 100°C, si raffredda e si verifica che la reazione sia terminata tramite  $^{19}\text{F}$ NMR (es. 1). La soluzione del prepolimero ha le seguenti caratteristiche:

Residuo secco (determinato come nell' es. 1) : 75,4%

Viscosità (20°C) : 1890 mPa.s

Peso equivalente NCO : 490 g/eq

#### ESEMPIO 7A (confronto)

Preparazione di una formulazione contenente il prepolimero componente 1.a) ottenuto secondo l'es. 7, il trimero di IPDI come componente 1.b) e il PFPE diolo avente peso molecolare 400

10 grammi del prepolimero ottenuto nell'esempio 7 vengono addizionati di Vestanat T 1890 solido (6,37 g) in modo da ottenere un formulato contenente lo stesso rapporto ponderale HDI/IPDI dell'esempio 2. La miscela viene scaldata in atmosfera di azoto sotto agitazione a 70°C per 8 ore per sciogliere il Vestanat. A dissoluzione avvenuta si aggiungono 9,28 g di PFPE diolo avente peso molecolare 400, aumentando in questo modo il contenuto di secco della soluzione al 90,4 %. In que-

ste condizioni il formulato ha un colore bianco dovuto alla presenza di due fasi. Il formulato non é quindi omogeneo. Il coating ottenuto non é trasparente e non é reticolato in modo omogeneo.

#### ESEMPIO 8 (confronto)

Reticolazione del prepolimero componente 1.a) ottenuto nell'es. 1 (PFPE diolo avente peso molecolare 1100 con trimero IPDI) con ZDOL 400, in assenza del componente 1.b)

Si prepara un formulato contenente 10 g di prepolimero dell'esempio 1 (0,0175 eq NCO), e 3,51 g di PFPE diolo avente peso molecolare 400 e peso equivalente 200. Il formulato é macroscopicamente omogeneo a 20°C, con un contenuto di secco di 84% e una viscosità di 1600 mPa.s a 20°C. Il formulato viene addizionato di DBTDL (34 mg) e steso con stendifilm (luce 10 mils) sui medesimi substrati menzionati nell'esempio 2. Il formulato viene lasciato reticolare per 7 giorni a +18°C ed umidità relativa 50-60%. Il film polimerico ottenuto viene analizzato tramite spettroscopia IR. Si osserva nello spettro la presenza di una banda a 2270-2260 cm<sup>-1</sup>, dovuta ai gruppi NCO liberi.

Quindi la reticolazione della formulazione non é completa in assenza del biureto di HDI.

Sul coating viene eseguita la valutazione di resistenza chimica con MEK, come spiegato nell'esempio 2. Dopo 30 doppi colpi il film viene rimosso.



Su un'altro campione, si prosegue la reticolazione, nelle medesime condizioni, per il tempo totale di un mese. Trascorso questo periodo l'analisi IR dei coatings evidenzia che nei film polimerici sono ancora presenti gruppi NCO non reagiti e quindi la reticolazione é incompleta. La prova di reticolazione viene ripetuta aumentando la quantità di catalizzatore sino a 1% in peso sul secco della composizione. Il risultato finale, dopo un mese di reticolazione, é identico a quello ottenuto in precedenza.

#### ESEMPIO 9 (confronto)

##### Preparazione e reticolazione a 25°C di una formulazione secondo l'arte nota (EP 665253)

Si prepara un formulato costituito da una miscela 1:1 (in equivalenti ossidrilici) di perfluoropolietere bifunzionale ossidrilico (I) avento peso molecolare 1000 e peso equivalente 500 e tetrafunzionale ossidrilico (II) avente peso equivalente 280, e da un reticolante isocianico addotto del trimetilolpropano (TMP, 1 mole) con isoforon diisocianato (IPDI, 3 moli) in butile acetato. Il formulato, che risulta avere un contenuto di solvente del 15%, viene addizionato di catalizzatore DBTDL (0,55% p/p sul secco) e applicato mediante barra stendifilm (luce 10 mils) su un pannello di alluminio. La reticolazione viene proseguita per 30 giorni a +25°C e 50-60% di umidità relativa.

L'analisi IR eseguita sul film polimerico così ottenuto

ha evidenziato una forte banda di assorbimento a 2270-2260 cm-1, indicando la presenza di gruppi NCO non reagiti.

Resistenza chimica (prova MEK): Il film viene rimosso dopo 30 doppi colpi.

ESEMPIO 9bis (confronto)

Preparazione e reticolazione a 25°C di una formulazione secondo l'arte nota (EP 812891) composta dal componente 1.a) trimero IPDI + PFPE diolo avente peso molecolare 1000, e PFPE diolo componente 2) avente peso molecolare 1000

In un pallone in vetro a 3 colli munito di ricadere, agitazione meccanica, presa di azoto, termometro, si caricano 100 g di Vestanat T 1890 (0,4 eq di NCO), 112 g di butile acetato anidro e si porta sotto agitazione alla temperatura di 70°C, sino a dissoluzione del trimero. Si aggiunge il perfluoropolietere diolo avente peso equivalente 490 (68,6 g pari a 0,14 eq di gruppi OH) e 5 mg di catalizzatore Dabco 131. Si prosegue il riscaldamento per 3 ore, Si verifica mediante analisi <sup>19</sup>FNMR (scomparsa dei segnali dei gruppi CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH) la formazione del polimero. Si scaricano 270 g di una soluzione contenente un prepolimero con terminazioni NCO, avente un residuo secco del 60%, e avente un peso equivalente NCO uguale a 1210 g/eq. e una viscosità di 400 mPa.s a 20°C.

Si prepara un formulato composto da 10 g del prepolimero ottenuto sopra, 4,02 g di perfluoropolietere diolo avente peso equivalente ossidrilico 490 e 0,12 g di una soluzione al 25%

di DBTDL. Il formulato, avente un secco all'applicazione del 70,5%, viene applicato mediante stendifilm su pannelli di alluminio e lasciato reticolare per 7 giorni a 25°C. L'analisi IR effettuata al termine sul film polimerico evidenzia che la reticolazione non è completa.

Resistenza chimica (prova MEK) : Il film viene rimosso dopo 70 doppi colpi.

#### ESEMPIO 10

Sintesi del prepolimero componente 1.a) da un PFPE diolo avente peso molecolare 1000 e trimero di IPDI

In un pallone in vetro a 4 colli dotato di agitatore, termometro e ricadere, vengono caricati sotto atmosfera di azoto 250 g di Vestanat T 1890 e 150 g di butile acetato anidro. La miscela viene scaldata a 50°C sino a dissoluzione completa dei reagenti. Si porta la temperatura a 100°C e si caricano nell'ordine 100 g di PFPE diolo avente peso molecolare medio numerico 1000, peso equivalente ossidrilico 490, rapporto C2/C1 = 1 e funzionalità > 1,98, e 500 microlitri di una soluzione di Dabco 131 al 5%. Si prosegue il riscaldamento per 2 h sino a completa conversione del PFPE diolo (controllo da  $^{19}\text{F}$ -NMR). Si lascia raffreddare e si scarica la soluzione contenente il prepolimero, avente le seguenti caratteristiche:

Viscosità : 1480 mPa.s a 20°C

Secco: 70.8%

Peso equivalente NCO = 612 g/eq

#### ESEMPIO 11

Reticolazione di una formulazione costituita dal prepolimero dell'esempio 10, dal biureto di HDI e un PFPE diolo avente peso molecolare numerico medio 500

Si prepara un formulato costituito da 4,05 g del prepolimero dell'esempio 10, da 1,89 g di Tolonate HDB-LV avente viscosità inferiore a 5000 mPa.s e 4,35 g di PFPE diolo avente peso molecolare 500, peso equivalente 250, C2/C1 = 1,2 e funzionalità 1,99. Il formulato si presenta limpido e trasparente e possiede le seguenti caratteristiche:

Secco: 88%

Viscosità a 20° : 750 mPa.s

Viscosità a 35° : 280 mPa.s

Viscosità a 50° : 130 mPa.s

Dopo diluizione con butile acetato, riducendo il contenuto di secco a 80% le viscosità determinate alle medesime temperature sopra indicate sono le seguenti:

Viscosità a 20° : 170 mPa.s

Viscosità a 35° : 80 mPa.s

Viscosità a 50° : 40 mPa.s

Le viscosità ottenute indicano che la formulazione con un secco di 88% può essere applicata a spruzzo alla temperatura di 35°C, mentre con un secco di 80% la medesima tecnica di applicazione può essere utilizzata anche a temperatura ambiente.



formulato, dopo aggiunta di dibutilstagno dilaurato (0,27 g di una soluzione al 5% in butile acetato), viene applicato a bar-ra su pannelli rispettivamente di vetro, di alluminio cromata-to e di primer poliuretanico bianco, e lasciato reticolare a 18°C per 7 giorni. Il film polimerico ottenuto si presenta omogeneo e trasparente. L'analisi IR non mostra alcun assor-bimento alla banda NCO.

Il coating ottenuto ha le seguenti caratteristiche:

Durezza matita : HB

Durezza buchholtz : 77

Gloss (60°) : 78

Piegatura (mandrino conico) < 3.13 mm

Angolo di contatto (H<sub>2</sub>O) : 108°

Resistenza chimica : > 200 doppi colpi MEK

#### ESEMPIO 12

#### Sintesi del prepolimero da trimero IPDI e PFPE diolo avente Mn 1026

Si segue il procedimento dell'esempio 10 utilizzando le seguenti quantità di reagenti : Vestanat® P1890 7,0 Kg, PFPE diolo avente peso equivalente 516 e peso molecolare 1026, 2,95

Kg, etile acetato 3,3 Kg, Dabco 131 : 140 g di una soluzione al 5% in etile acetato. Si ottiene una soluzione del prepoli-mero avente il 75% di secco e le seguenti caratteristiche ana-litiche:

peso equivalente : 583 g/eq

viscosità a 20°C : 3200 mPa.s

viscosità a 50°C : 310 mPa.s

#### ESEMPIO 12bis

Reticolazione di una formulazione secondo l'invenzione contenente il prepolimero ottenuto secondo l'es. 12, biureto di HDI e una miscela di PFPE dioli avente peso molecolare medio 550 e distribuzione bimodale di pesi molecolari

Si prepara un formulato composto da 5,85 g di prepolimero dell'esempio 12, 2,19 g di Tolonate HDB-LV avente viscosità inferiore a 5000 mPa.s e 5,78 g di una miscela binaria di PFPE dioli avente peso molecolare medio 550, e costituita per 5/6 da un PFPE diolo avente peso molecolare 500 e per 1/6 da un PFPE diolo avente peso molecolare 1026 (rif. es. 12). Il formulato ottenuto, limpido e trasparente, presenta all'analisi le seguenti caratteristiche:

Secco : 89,5%

Viscosità a 20°: 2100 mPa.s

A tale formulato si aggiungono 0,74 g di DBTDL al 5% in PMA (propilenglicole metiletere acetato), 0,88 g di PMA. Si applica a barra stendifilm (luce 10 mils) su supporti ben pu-

liti del tipo descritto nell'es. 2A e si lascia reticolare per 7 giorni a 18°C. Il film polimerico che si ottiene ha le seguenti proprietà:

Apessore : 38 micron

Durezza matita : HB-F

Durezza Buchholtz: 77-81

Adesione (primer, alluminio cromatato) . 100%

Gloss (60°) : 80

Piegatura (mandrino) : < 3,13 mm

Angolo di contatto (H<sub>2</sub>O) : 110°

Resistenza chimica > 200 doppi colpi MEK

#### ESEMPIO 13

#### Prove di determinazione della pot-life di formulazioni dell'invenzione

Si prepara un formulato avente 80% di secco, contenente 5,85 Kg di prepolimero ottenuto secondo l'esempio 12, 2,19 Kg. di Tolonate HDB-LV avente viscosità inferiore a 5000 mPa.s, 5,78 Kg di miscela di PFPE dioli usata nell'esempio 12bis, 300 mg di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 1,62 Kg di PMA.

Il formulato viene suddiviso in fiale chiuse dalla capacità di 10 ml. Metà delle fiale vengono conservate a 20°C e metà a 50°C. A tempi stabiliti si prelevano alcune fiale e si misura mediante viscosimetro Brookfield mod. DVII la viscosità nel tempo a ciascuna delle temperature sopra indicate. I risultati ottenuti sono i seguenti:

Viscosità a 20°C:

tempo zero: 240 mPa.s

dopo 4 ore: 254 mPa.s

dopo 8 ore : 270 mPa.s

Dopo 48 ore, la viscosità del formulato è ancora confrontabile

con i valori sopra riportati.

Viscosità a 50°C :

tempo zero : 50 mPa.s

dopo 4,5 ore : 70 mPa.s

dopo 7,5 ore : 96 mPa.s

dopo 24 ore : 370 mPa.s

dopo 48 ore : 2100 mPa.s

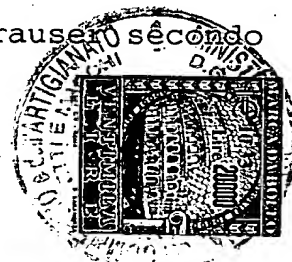
La viscosità del formulato a 50°C, anche dopo 24 ore, si mantiene su valori che ne consentono l'utilizzo mediante tecnica a spruzzo.

#### ESEMPIO 14

Confronto tra le proprietà dei film poliuretanici bicomponente ottenuto secondo l'es. 9bis di confronto (70,5% di secco) e l'es. 12bis (85% di secco) secondo l'invenzione

Le formulazioni vengono applicate con stendifilm su pannelli rispettivamente di vetro, alluminio cromatato e primer poliuretanico bianco. La reticolazione viene effettuata per 7 giorni a 20°C e poi per 8 ore a 50°C. Gli spettri IR dei film polimerici ottenuti evidenziano che la reticolazione é completa.

I film polimerici, trasparenti e di spessore compreso tra 30 e 50 micron, sono stati sottoposti alle seguenti determinazioni: prove tensili su film autosupportati (staccati dal supporto) secondo ASTM D1708, resistenza all'abrasione Taber secondo ASTM D4060, resistenza alla lacerazione Trauser secondo



ASTM D1938, pulibilità ("no dirt pick up" ) con valutazione di  $\Delta L$  (indice di grigio) secondo ASTM D2244. La Tabella 1 riporta i confronti delle prove tensili effettuate sui film ottenuti con le formulazioni dei due esempi 9bis (confronto) e 12bis secondo l'invenzione.

Il film polimerico ottenuto con la formulazione dell'invenzione, per quanto caratterizzato da valori di modulo e carico a snervamento inferiori a quello ottenuto con la formulazione dell'arte nota, presenta evidenti fenomeni di hardening (valori di carico a rottura maggiori di quelli del carico di snervamento) ad elevato allungamento che sono sostanzialmente assenti nel coating dell'arte nota.

I dati comparati dei due film relativi alla resistenza all'abrasione (Taber Test, mola CS 10, 250 g/1000 cicli) e alla forza di lacerazione (lacerazione Trouser,  $v=200$  mm/min.) mostrano che i coatings ottenuti con la formulazione secondo la presente invenzione presentano migliorate caratteristiche di resistenza all'abrasione ed alla lacerazione rispetto a quelli ottenuti con la formulazione dell'arte nota.

Il test di pulibilità "no dirt pick up" consiste nella valutazione per via colorimetrica (variazione dell'indice di grigio  $\Delta L$  secondo ASTM D2244) dell'alone lasciato su un provino bianco rivestito del coating in esame, immerso in una sospensione di carbon black in acqua, e successivamente asciugato per un ora a  $70^{\circ}\text{C}$  in stufa ventilata. La prova é stata

ripetuta complessivamente su n. 10 provini uguali. L'asportazione delle macchie ottenute sui provini é stata effettuata a panno per n. 4 provini e con acqua in bagno a ultrasuoni per gli altri 6 provini. I risultati sono riportati come valore medio dei valori trovati nella Tabella 2.

I film dell'invenzione mostrano migliorate caratteristiche di pulibilit  "no dirt pick up" rispetto ai coating dell'arte nota in quanto la variazione media trovata dell'indice di grigio   inferiore a quella dei film dell'arte nota.

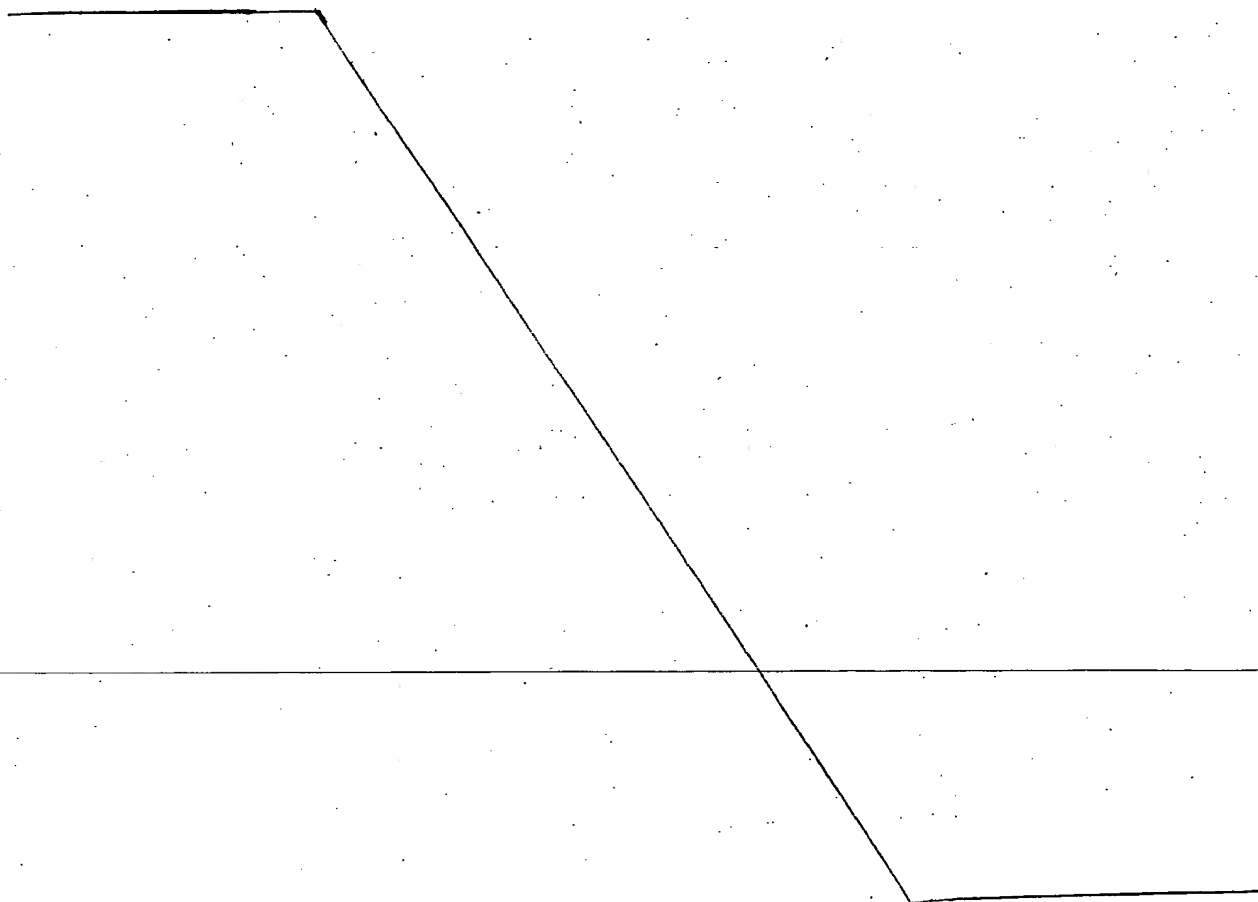


Tabella 1

Confronto delle proprietà meccaniche dei coatings ottenuti rispettivamente con la formulazione dell'es. 9bis (confronto) e 12bis secondo la presente invenzione		
Test	Coating da formulazione es. 9bis (cfr.)	Coating da formulazione es. 12bis
Modulo (MPa)	900-1000	600-700
Carico snervamento (MPa)	35-36	16-20
All. snervamento %	5-6	5-6
Carico rottura (MPa)	28-30	22-26
All. rottura %	50-80	120-140
Resistenza all'abrasione (mg/Kciclo)	20-30	13-15
Resistenza alla lacerazione (N/mm)	2.0	2.6

Tabella 2

Test di di pulibilità "no dirt pick up" del film polimerico secondo l'arte nota (formulazione es. 9bis) e secondo l'invenzione (formulazione es. 12bis)	
film secondo l'arte nota	film secondo l'invenzione
-1,0	-0,4

## RIVENDICAZIONI

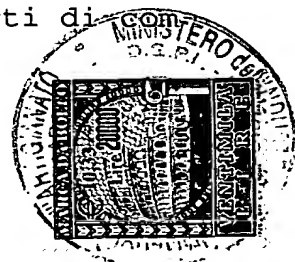
1. Composizioni per coating aventi un contenuto di secco maggiore di 80%, preferibilmente di circa 85-90% in peso, a base di poliisocianati e PFPE, completamente reticolabili anche in un campo di temperature compreso tra 5°C e 20°C, dette composizioni comprendenti i seguenti componenti:

- Componente 1): miscela comprendente:

1.a) Prepolimeri parzialmente fluorurati, aventi gruppi NCO liberi, ottenuti per reazione di (per)fluoropolietere (PFPE) dioli aventi peso molecolare medio numerico  $M_n$  compreso tra 800 e 1.500, preferibilmente compreso tra 1.000 e 1.200, con il trimero ciclico dell'isoforondiisocianato (IPDI), essendo in detta reazione il rapporto in equivalenti tra i gruppi OH/NCO compreso tra 0,20-0,25,

1.b) trimero isocianico non ciclico di esametilendiisocianato (biureto di HDI) avente una viscosità assoluta a 20°C inferiore a 5.000 mPa.s,

nel componente 1) il rapporto sul secco tra il composto 1.b) e il composto 1.a) essendo compreso tra 10 e 90, preferibilmente tra 30 e 60 parti di composto 1.b)/100 parti di composto 1.a);



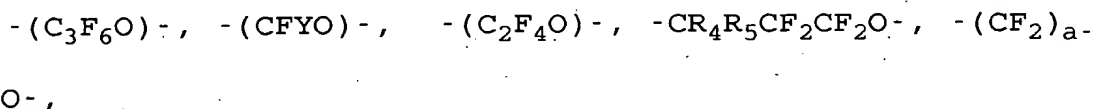
- Componente 2): (per)fluoropolietere (PFPE) diolo con  $M_n$  compreso tra 350 e 700, preferibilmente tra 500 e 650, essendo la quantità di PFPE diolo componente 2) tale che il rapporto in equivalenti tra i gruppi OH e NCO nella composizione sia compreso tra 0,9 e 1,1;
- componente 3): solvente organico inerte nelle condizioni di reticolazione, complemento al 100% in peso della composizione.

2. Composizione secondo la rivendicazione 1 in cui il componente 1.a) é ottenibile sciogliendo a caldo, preferibilmente a 40-80°C, il trimero di IPDI ed il (per)fluoropolietere diolo in un solvente come quelli indicati nel componente 3) e mantenendo il rapporto stechiometrico in equivalenti OH/NCO nei limiti indicati e un contenuto di secco compreso tra 65% e 85% in peso, aggiungendo il catalizzatore di polimerizzazione e mantenendo la reazione a caldo fino al raggiungimento del contenuto di NCO teorico.

3. Composizione secondo le rivendicazioni 1-2 in cui come componente 2 si utilizzano (2a) miscele di oligomeri PFPE dioli aventi  $M_n$  compreso tra 800 e 1.500, preferibilmente 1.000-1.200, con oligomeri di PFPE dioli aventi  $M_n$  compreso tra 350 e 700, preferibilmente 500-650, in dette miscele di oligomeri il rapporto ponderale tra

gli oligomeri ad alto e rispettivamente a basso peso molecolare essendo compreso tra 1/2 e 1/10, oppure essendo il peso molecolare numerico medio delle miscele di oligomeri PFPE dioli inferiore o uguale a 700.

4. Composizione secondo le rivendicazioni 1-3 in cui il componente 3) é un solvente che non reagisce con i gruppi OH e NCO presenti nella composizione dell'invenzione.
5. Composizione secondo la rivendicazione 4 in cui il componente 3 é un solvente aprotico dipolare.
6. Composizione secondo le rivendicazioni 1-5 in cui i composti (per)fluoropolieterei dioli comprendono uno o più delle seguenti unità (per)fluoroossialchileniche

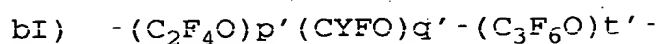


dove Y é F oppure  $CF_3$ ,  $R_4$  e  $R_5$  sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl, a' é un intero uguale a 3 o 4.

7. Composizione secondo la rivendicazione 6 in cui i PFPE dioli sono scelti tra i seguenti, in cui le unità (per)fluoroossialchileniche sono statisticamente distribuite lungo la catena:

aI)  $-(C_3F_6O)m'(CFYO)n'-$  dove le unità  $(C_3F_6O)$  e  $(CFYO)$  sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena;  $m'$  e  $n'$  sono interi tali da dare i pesi molecolari sopra indicati, e

$m'/n'$  sono compresi tra 5 e 40, essendo  $n'$  diverso da 0;  $Y$  é F oppure  $CF_3$ ;  $n'$  può essere anche uguale a 0;

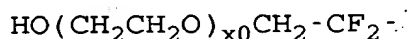


in cui  $p'$  e  $q'$  sono interi tali che  $p'/q'$  varia tra 5 e 0,3, preferibilmente tra 2,7 e 0,5 e tali che il peso molecolare é compreso nei limiti sopra indicati;  $t'$  é un intero con il significato di  $m'$ ,  $Y = F$  oppure  $CF_3$ ;  $t'$  può essere 0 e  $q'/(q'+p'+t')$  é uguale a 1/10 o inferiore e il rapporto  $t'/p'$  varia da 0.2 a 6;

cI)  $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$  in cui  $R_4$  e  $R_5$  sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl, il peso molecolare tale da essere compreso nei limiti sopra indicati, un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilena può essere sostituito con H, Cl, oppure perfluoroalchile, avente ad esempio da 1 a 4 atomi di carbonio.

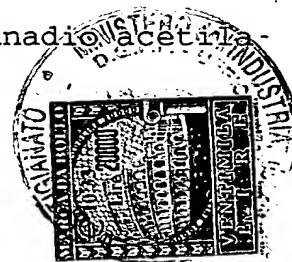
dI)  $-(CF_2)_{a'}O-$  dove  $a'$  é un intero uguale a 3 o 4.

8. Composizione secondo le rivendicazioni 6-7 in cui i due gruppi terminali, uguali o diversi fra loro, dei (per)-fluoropolietere bifunzionali sono del tipo



dove  $x_0$  é un intero fra 0 e 4, preferibilmente tra 0 e 2; nei composti preferiti  $x_0 =$  ; detto terminale essendo

- legato all'unità (per)fluoroossialchilenica da un atomo di ossigeno ma non da sequenze perossidiche -O-O-.
9. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-8 formulabili sia come monocomponenti che come bicomponenti.
  10. Composizione secondo la rivendicazione 9 in cui la formulazione bicomponente comprende A (componenti 1.a + 1.b) e B (componente 2), il solvente essendo aggiunto in A e/o in B.
  11. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-10, contenenti additivi come pigmenti e cariche, preferenzialmente dispersi o pre-dispersi nel componente 2), agenti tixotropici, disperdenti polimerici acrilici, siliconici, poliuretanicici, poliamminici o a funzionalità carbossilica o non ionica; additivi distendenti, antischivanti, anti-schiuma, additivi per ridurre la fotoossidazione quali UV adsorber e ammine impeditrici (HALS).
  12. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-11 reticolate mediante aggiunta di un catalizzatore.
  13. Composizione secondo la rivendicazione 12 in cui il catalizzatore è scelto tra le seguenti classi: catalizzatori metallici o amminici, preferibilmente le ammine terziarie come trietilendiammina, N-etil-etilendiammina, tetrametilguanidina, dimetil cicloesilammina, diazobicciclo ottano; catalizzatori organometallici come dibutilstagnodilaurato, stagno ottonoato, cobalto naftenato, vanadilacetato.



cetonato, dimetil-stagno-dietilesanoato, dibutilstagno diacetato, dibutilstagno dicloruro, e loro miscele; il catalizzatore essendo aggiunto in concentrazioni che variano generalmente da 0,1 a 2% in peso e preferibilmente tra 0,5 e 1%.

Milano, 17.1.2000

per AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

